

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D	1 8 FEB 2000
WIPO	PCT



EP00/727

## Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von  
Polyetherpolyolen“

am 11. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 J, B 01 J und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.



München, den 13. Dezember 1999  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Agurks

Aktenzeichen: 199 05 611.0

**Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen**

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen sind bekannt (z.B. aus US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849 und US-A 5 158 922). Der Einsatz dieser DMC-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen bewirkt insbesondere eine Reduzierung des Anteils an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen, sogenannten Monoolen, im Vergleich zu der konventionellen Herstellung von Polyetherpolyolen mittels Alkali-Katalysatoren, wie Alkalihydroxiden. Die so erhaltenen Polyetherpolyole können zu hochwertigen Polyurethanen (z.B. Elastomere, Schäume, Beschichtungen) verarbeitet werden. DMC-Katalysatoren werden gewöhnlich erhalten, indem man eine wäßrige Lösung eines Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung eines Metallcyanidsalzes in Gegenwart eines organischen Komplexligenanden, z.B. eines Ethers, umsetzt. In einer typischen Katalysatorpräparation werden beispielsweise wäßrige Lösungen von Zinkchlorid (im Überschuß) und Kaliumhexacyanocobaltat gemischt und anschließend Dimethoxyethan (Glyme) zur gebildeten Suspension gegeben. Nach Filtration und Waschen des Katalysators mit wäßriger Glyme-Lösung wird ein aktiver Katalysator der allgemeinen Formel



erhalten (siehe z.B. EP-A 700 949).

Aus JP-A 4145123, US-A 5 470 813, EP-A 700 949, EP-743 093, EP-A 761 708 und WO 97/40086 sind DMC-Katalysatoren bekannt, die durch Einsatz von tert.-Butanol als organischem Komplexliganden (allein oder in Kombination mit einem Polyether (EP-A 700 949, EP-A 761 708, WO 97/40086)) den Anteil an monofunktionellen Polyethern mit endständigen Doppelbindungen bei der Herstellung von Polyetherpolyolen weiter reduzieren. Darüber hinaus wird durch den Einsatz dieser DMC-Katalysatoren die Induktionszeit bei der Polyadditionsreaktion der Alkylenoxide mit entsprechenden Starterverbindungen reduziert und die Katalysatoraktivität erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, weiter verbesserte DMC-Katalysatoren für die Polyaddition von Alkylenoxiden an entsprechende Starterverbindungen zur Verfügung zu stellen, die eine im Hinblick auf die bislang bekannten Katalysatortypen erhöhte Katalysatoraktivität aufweisen. Dies führt durch Verkürzung der Alkoxylierungszeiten zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Herstellprozesses von Polyetherpolyolen. Idealerweise kann durch die erhöhte Aktivität der Katalysator dann in so geringen Konzentrationen (25 ppm oder weniger) eingesetzt werden, daß die sehr aufwendige Katalysatorabtrennung aus dem Produkt nicht mehr notwendig ist, und das Produkt direkt zur Polyurethan-Herstellung verwendet werden kann.

Überraschend wurde jetzt gefunden, daß DMC-Katalysatoren, die eine Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid als Komplexliganden enthalten, bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität besitzen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator, enthaltend

a) eine oder mehrere, vorzugsweise eine Doppelmetallcyanid-Verbindung,

b) eine oder mehrere, vorzugsweise eine, Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid, und

- c) einen oder mehrere, vorzugsweise einen, von b) verschiedenen organischen Komplexliganden.

5 In dem erfindungsgemäßen Katalysator können gegebenenfalls d) Wasser, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und/oder e) eines oder mehrere wasserlösliche Metallsalze, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, der Formel (I)  $M(X)_n$  aus der Herstellung der Doppelmetallcyanidverbindungen a) enthalten sein. In Formel (I) wird M ausgewählt aus  
10 den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II) und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2  
15 oder 3.

Die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthaltenen Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) sind die Reaktionsprodukte wasserlöslicher Metallsalze und wasserlöslicher Metallcyanidsalze.

20

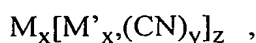
Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (I)  $M(X)_n$ , wobei M ausgewählt wird aus den Metallen Zn (II), Fe (II), Ni (II), Mn (II), Co (II), Sn (II), Pb (II), Fe (III), Mo (IV), Mo (VI), Al (III), V (V), V (IV), Sr (II), W (IV), W (VI), Cu (II)  
25 und Cr (III). Besonders bevorzugt sind Zn (II), Fe (II), Co (II) und Ni (II). Die Anionen X sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Der Wert für n ist 1, 2 oder 3.

30

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallsalze sind Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkacetat, Zinkacetylacetonat, Zinkbenzoat, Zinknitrat, Eisen(II)sulfat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)chlorid, Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)thiocyanat, Nickel(II)chlorid und Nickel(II)nitrat. Es können auch Mischungen verschiedener wasserlöslicher Metallsalze eingesetzt werden.

Zur Herstellung von Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) geeignete wasserlösliche Metallcyanidsalze besitzen bevorzugt die allgemeine Formel (II)  $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ , wobei  $M'$  ausgewählt wird aus den Metallen Fe(II), Fe(III), Co(II), Co(III), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), Ir(III), Ni(II), Rh(III), Ru(II), V(IV) und V(V). Besonders bevorzugt wird  $M'$  ausgewählt aus den Metallen Co(II), Co(III), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ir(III) und Ni(II). Das wasserlösliche Metallcyanidsalz kann eines oder mehrere dieser Metalle enthalten. Die Kationen Y sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden aus der Alkalimetallionen und Erdalkalimetallionen enthaltenden Gruppe ausgewählt. Die Anionen A sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich, und werden ausgewählt aus der Gruppe der Halogenide, Hydroxide, Sulfate, Carbonate, Cyanate, Thiocyanate, Isocyanate, Isothiocyanate, Carboxylate, Oxalate oder Nitrate. Sowohl a, als auch b und c sind ganzzahlig, wobei die Werte für a, b und c so gewählt sind, daß die Elektroneutralität des Metallcyanidsalzes gegeben ist; a ist vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4; b ist vorzugsweise 4, 5 oder 6; c besitzt bevorzugt den Wert 0. Beispiele geeigneter wasserlöslicher Metallcyanidsalze sind Kaliumhexacyanocobaltat(III), Kaliumhexacyanoferrat(II), Kaliumhexacyanoferrat(III), Calciumhexacyanocobaltat(III) und Lithiumhexacyanocobaltat(III).

Bevorzugte Doppelmetallcyanid-Verbindungen a), die in den erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten sind, sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



worin M wie in Formel (I) und  $M'$  wie in Formel (II) definiert ist, und

x, x', y und z ganzzahlig und so gewählt sind, daß die Elektronenneutralität der Doppelmetallcyanidverbindung gegeben ist.

Vorzugsweise ist

- 5     x = 3, x' = 1, y = 6 und z = 2,  
      M = Zn(II), Fe(II), Co(II) oder Ni(II) und  
      M' = Co(III), Fe(III), Cr(III) oder Ir(III).

- 10    Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanidverbindungen a) sind Zinkhexacyanocobaltat(III), Zinkhexacyanoiridat(III), Zinkhexacyanoferrat(III) und Cobalt(II)hexacyanocobaltat(III). Weitere Beispiele geeigneter Doppelmetallcyanid-Verbindungen sind z.B. US-A 5 158 922 zu entnehmen. Besonders bevorzugt verwendet wird Zinkhexacyanocobaltat(III).

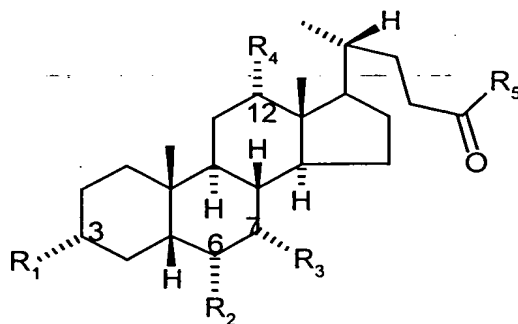
- 15    Die in den erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthaltenen organischen Komplexliganden c) sind im Prinzip bekannt und ausführlich im Stand der Technik beschrieben (siehe z.B. US-A 5 158 922, US-A 3 404 109, US-A 3 829 505, US-A 3 941 849, EP-A 700 949, EP-A 761 708, JP-A 4145123, US-A 5 470 813, EP-A 743 093 und WO 97/40086). Bevorzugte organische Komplexliganden sind  
20    wasserlösliche, organische Verbindungen mit Heteroatomen, wie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel, die mit der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Komplexe bilden können. Geeignete organische Komplexliganden sind z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether, Ester, Amide, Harnstoffe, Nitrile, Sulfide und deren Mischungen. Bevorzugte organische Komplexliganden sind wasserlösliche  
25    aliphatische Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol, iso-Butanol, sek.-Butanol und tert.-Butanol. Besonders bevorzugt ist tert.-Butanol.

- 30    Der organische Komplexligand wird entweder während der Katalysatorpräparation zugegeben oder unmittelbar nach der Ausfällung der Doppelmetallcyanidverbindung a). Gewöhnlich wird der organische Komplexligand im Überschuß eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten die Doppelmetallcyanid-Verbindungen a) in Mengen von 25 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 85 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, und die organischen Komplexliganden c) in Mengen von 0,5 bis 30, bevorzugt 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators. Die erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren enthalten üblicherweise 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Menge des fertigen Katalysators, einer Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren geeignete Gallensäuren sind  $C_{24}$ -Steroid-Carbonsäuren, die Abbauprodukte des Cholesterins sind, und die sich im allgemeinen von der  $5\beta$ -Cholan-24-säure durch Einführung  $\alpha$ -ständiger Hydroxy-Gruppen an C-3, C-6, C-7 und C-12 ableiten.

Bevorzugte Gallensäuren besitzen die allgemeine Formel



wobei  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  unabhängig voneinander H oder OH und  $R_5$  OH,  $NH-CH_2-COOH$ ,  $NH-CH_2-CH_2-SO_3H$ ,  $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-CH_2-CHOH-CH_2-SO_3^-$  oder  $NH-(CH_2)_3-N^+(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3^-$  bedeuten.

Geeignet sind die freien Säuren oder deren Salze, bevorzugt Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, sowie deren Ester, bevorzugt mit Alkylresten mit 2 bis 30 C-Atomen, und deren Amide, bevorzugt mit Alkylresten oder Sulfoalkyl-, Sulfoalkylaminoalkyl-, Sulfohydroxyalkylaminoalkyl- und Carboxyalkylresten in der Säure- oder Salzform.

- Beispiele geeigneter Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide sind
- Cholsäure ( $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ), Cholsäurenatriumsalz (Natriumcholat), Lithiumcholat, Kaliumcholat,
- 5 Glykolcholsäure ( $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]-amid;  $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), Natriumglykocholat, Taurocholsäure ( $3\alpha,7\alpha,12\alpha$ -Trihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]amid;  $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), Natriumtaurocholat, Desoxy-
- 10 cholsäure ( $3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_4 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ), Natriumdesoxycholat, Kaliumdesoxycholat, Lithiumdesoxycholat, Glyko-
- desoxycholsäure ( $3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid;  $R_1 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), Natriumglykodesoxycholat, Taurodesoxycholsäure ( $3\alpha,12\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[2-sulfoethyl]-
- amid;  $R_1 = R_4 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), Natriumtaurodesoxy-
- 15 cholat, Chenodesoxycholsäure ( $3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_3 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$ ), Natriumchenodesoxycholat, Glykochenodesoxy-
- cholsäure ( $3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[carboxymethyl]amid;  $R_1 = R_3 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-COOH}$ ), Natriumglykochenodesoxycholat, Taurochenodesoxycholsäure ( $3\alpha,7\alpha$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-N-[2-sulfo-
- 20 ethyl]amid;  $R_1 = R_3 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_4 = \text{H}$ ,  $R_5 = \text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), Natriumtauro-
- chenodesoxycholat, Lithocholsäure ( $3\alpha$ -Hydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$ ), Natriumlithocholat, Kaliumlithocholat, Hyocholsäure ( $3\alpha,6\alpha,7\alpha$ -
- Trihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = \text{OH}$ ,  $R_4 = \text{H}$ ), Natriumhyo-
- 25 cholat, Lithiumhyocholat, Kaliumhyocholat, Hyodesoxycholsäure ( $3\alpha,6\alpha$ -Di-
- hydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure;  $R_1 = R_2 = R_5 = \text{OH}$ ;  $R_3 = R_4 = \text{H}$ ), Natriumhyodesoxy-
- cholat, Lithiumhyodesoxycholat, Kaliumhyodesoxycholat, Cholsäuremethylester, Cholsäureethylester, Desoxycholsäureethylester und Hyocholsäuremethylester.

30 Die Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide können einzeln oder in Form von Gemischen eingesetzt werden.



Besonders bevorzugt eingesetzt werden die Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalze oder die Methyl- oder Ethylester der Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, Desoxycholsäure, Glykodesoxycholsäure, Taurodesoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure, Glykochenodesoxycholsäure, Taurochenodesoxycholsäure, Lithocholsäure, Hyocholsäure, Hyodesoxycholsäure oder deren Gemische.

Weiter geeignet sind Gallensäuren wie Ursodesoxycholsäure ( $3\alpha,7\beta$ -Dihydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure), 7-Oxo-lithocholsäure ( $3\alpha$ -Hydroxy-7-oxo- $5\beta$ -cholan-24-säure), Lithocholsäure-3-sulfat ( $3\alpha$ -Hydroxy- $5\beta$ -cholan-24-säure-3-sulfat), nor-Cholsäure und bisnor-Cholsäure, oder deren Salze, Ester oder Amide.

Die Gallensäuren und deren Salze, Ester oder Amide sind allgemein gut bekannt und z.B. ausführlich beschrieben in Nachr. Chem. Tech. Lab. 43 (1995) 1047, Setchell et al.: „The Bile Acids“, Bd. 4, Plenum, New York 1998 und „Römppl-Lexikon Naturstoffe“, Stuttgart, New York 1997, S. 248ff.

Es können auch beliebige Mischungen der vorgenannten Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide eingesetzt werden.

Die Analyse der Katalysatorzusammensetzung erfolgt üblicherweise mittels Elementaranalyse, Thermogravimetrie und extraktiver Entfernung des Anteils an Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids mit anschließender gravimetrischer Bestimmung.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können kristallin, teilkristallin oder amorph sein. Die Analyse der Kristallinität erfolgt üblicherweise durch Pulverröntgendiffraktometrie.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Katalysatoren enthaltend

- a) Zinkhexacyanocobaltat (III),
- b) eine Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid und
- 5 c) tert.-Butanol

Die Herstellung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren erfolgt üblicherweise in wäßriger Lösung durch Umsetzung von  $\alpha$ ) Metallsalzen, insbesondere der Formel (I) mit Metallcyanidsalzen insbesondere der Formel (II)  $\beta$ ) von organischen Komplex-

10 liganden c), die von der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid verschieden sind und  $\gamma$ ) der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid.

Bevorzugt werden dabei zunächst die wäßrigen Lösungen des Metallsalzes (z.B. Zinkchlorid, eingesetzt im stöchiometrischen Überschuß (mindestens 50 Mol-%

15 bezogen auf das Metallcyanidsalz)) und des Metallcyanidsalzes (z.B. Kaliumhexacyanocobaltat) in Gegenwart des organischen Komplexliganden c) (z.B. tert.-Butanol) umgesetzt, wobei sich eine Suspension bildet, die die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) (z.B. Zinkhexacyanocobaltat), Wasser d), überschüssiges Metallsalz e), und den organischen Komplexliganden c) enthält.

20

Der organische Komplexligand c) kann dabei in der wäßrigen Lösung des Metallsalzes und/oder des Metallcyanidsalzes vorhanden sein, oder er wird der nach Ausfällung der Doppelmetallcyanid-Verbindung a) erhaltenen Suspension unmittelbar zugegeben. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die wäßrigen Lösungen und den

25 organischen Komplexliganden c) unter starkem Rühren zu vermischen. Die gebildete Suspension wird üblicherweise anschließend mit der Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid b) behandelt. Die Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid b) wird dabei bevorzugt in einer Mischung mit Wasser und organischem Komplexliganden c) eingesetzt.

30

Anschließend erfolgt die Isolierung des Katalysators aus der Suspension durch bekannte Techniken, wie Zentrifugation oder Filtration. In einer bevorzugten Ausführungsvariante wird der isolierte Katalysator anschließend mit einer wäßrigen Lösung des organischen Komplexliganden c) gewaschen (z.B. durch Resuspendieren und anschließende erneute Isolierung durch Filtration oder Zentrifugation). Auf diese Weise können zum Beispiel wasserlösliche Nebenprodukte, wie Kaliumchlorid, aus dem erfindungsgemäßen Katalysator entfernt werden.

Bevorzugt liegt die Menge des organischen Komplexliganden c) in der wäßrigen Waschlösung zwischen 40 und 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung. Weiterhin ist es vorteilhaft, der wäßrigen Waschlösung etwas Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid, bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtlösung, zuzufügen.

Außerdem ist es vorteilhaft, den Katalysator mehr als einmal zu waschen. Hierzu kann z.B. der erste Waschvorgang wiederholt werden. Bevorzugt ist es aber, für weitere Waschvorgänge nicht wäßrige Lösungen zu verwenden, z.B. eine Mischung aus organischem Komplexliganden und Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid.

Der gewaschene Katalysator wird anschließend, gegebenenfalls nach Pulverisierung, bei Temperaturen von im allgemeinen 20 - 100°C und bei Drücken von im allgemeinen 0,1 mbar bis Normaldruck (1013 mbar) getrocknet.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren in einem Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

Als Alkylenoxide kommen bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie deren Mischungen zum Einsatz. Der Aufbau der Polyetherketten durch Alkoxylier-

rung kann z.B. nur mit einem monomeren Epoxid durchgeführt werden oder auch statistisch oder blockweise mit 2 oder 3 unterschiedlichen monomeren Epoxiden erfolgen. Näheres ist "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", Band A21, 1992, S. 670f. zu entnehmen.

5

Als aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen werden vorzugsweise Verbindungen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 18 bis 2.000 und 1 bis 8 Hydroxylgruppen eingesetzt. Beispielsweise werden genannt: Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Hexamethylenglykol, Bisphenol A, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Rohrzucker, abgebaute Stärke oder Wasser.

10

15

Vorteilhafterweise werden solche aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen eingesetzt, die z.B. durch konventionelle Alkalikatalyse aus den zuvor genannten niedermolekularen Startern hergestellt wurden und oligomere Alkoxylierungsprodukte darstellen mit (zahlenmittleren) Molekulargewichten von 200 bis 2.000.

20

25

Die durch die erfindungsgemäßen Katalysatoren katalysierte Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen erfolgt im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 200°C, bevorzugt im Bereich von 40 bis 180°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Die Reaktion kann bei Gesamtdrücken von 0,001 bis 20 bar durchgeführt werden. Die Polyaddition kann in Substanz oder einem inerten, organischen Lösungsmittel, wie Toluol und/oder THF, durchgeführt werden. Die Menge an Lösungsmittel beträgt üblicherweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

30

Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, daß unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine gute Beherrschung der Polyadditionsreaktion möglich ist. Die Katalysatorkonzentration liegt im allgemeinen im Bereich von 0,0005 Gew.-% bis

1 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,001 Gew.-% bis 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,001 bis 0,0025 Gew.-%, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols.

- 5 Die zahlenmittleren Molekulargewichte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetherpolyole liegen im Bereich von 500 bis 100.000 g/mol, bevorzugt im Bereich von 1.000 bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt im Bereich von 2.000 bis 20.000 g/mol.

- 10 Die Polyaddition kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, z.B. in einem Batch- oder im Semibatchverfahren durchgeführt werden.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können wegen ihrer deutlich erhöhten Aktivität in sehr niedrigen Konzentrationen eingesetzt werden (25 ppm und weniger, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols). Werden die in Gegenwart der erfindungsgemäßen Katalysatoren hergestellten Polyetherpolyole zur Herstellung von Polyurethanen verwendet (Kunststoffhandbuch, Bd. 7, Polyurethane, 3. Aufl., 1993, S. 25-32 und 57-67), kann auf eine Entfernung des Katalysators aus dem Polyetherpolyol verzichtet werden, ohne daß die Produktqualitäten des erhaltenen Polyurethans nachteilig beeinflußt werden.
- 15
- 20

## Beispiele

### Katalysatorpräparation

- 5     **Beispiel A**     Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von Cholsäurenatriumsalz (Katalysator A).

10     Zu einer Lösung aus 2 g (6 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 35 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 6,2 g (45,75 mmol) Zinkchlorid in 10 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 25 g tert.-Butanol und 25 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Dann wird eine Mischung aus 0,5 g Cholsäurenatriumsalz (Fluka Chemie AG, CH-9471 Buchs), 0,5 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zugegeben und 3 min gerührt (1.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit einer Mischung aus 35 g tert.-Butanol, 15 g destilliertem Wasser und 0,5 g Cholsäurenatriumsalz gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit einer Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 0,25 g Cholsäurenatriumsalz gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

20

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 2,1 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

- 25     Cobalt = 12,6 Gew.-%, Zink = 27,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 10,9 Gew.-%, Cholsäurenatriumsalz = 4,3 Gew.-%

**Beispiel B** Herstellung eines DMC-Katalysators mit Einsatz von Hyodesoxycholsäurenatriumsalz (Katalysator B).

Es wurde verfahren wie in Beispiel A, jedoch wurde Hyodesoxycholsäurenatriumsalz (Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-82041 Deisenhofen) anstelle von Cholsäurenatriumsalz aus Beispiel A eingesetzt.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 2,0 g

Elementaranalyse, Thermogravimetrische Analyse und Extraktion:

Cobalt = 13,8 Gew.-%, Zink = 28,3 Gew.-%, tert.-Butanol = 7,3 Gew.-%, Hyodesoxycholsäurenatriumsalz = 6,2 Gew.-%

**Beispiel C (Vergleichsbeispiel)** Herstellung eines DMC-Katalysators unter Einsatz von tert.-Butanol ohne Gallensäure oder deren Salz, Ester oder Amid (Katalysator C, Synthese gemäß JP-A 4145123)

Zu einer Lösung aus 4 g (12 mmol) Kaliumhexacyanocobaltat in 75 ml destilliertem Wasser gibt man unter starkem Rühren (24.000 U/min) eine Lösung aus 10 g (73,3 mmol) Zinkchlorid in 15 ml destilliertem Wasser. Unmittelbar danach wird eine Mischung aus 50 g tert.-Butanol und 50 g destilliertem Wasser zur gebildeten Suspension gegeben und anschließend 10 min stark gerührt (24.000 U/min). Der Feststoff wird durch eine Filtration isoliert, dann 10 min mit 125 g einer Mischung aus tert.-Butanol und destilliertem Wasser ( 70/30; w/w ) gerührt (10.000 U/min) und erneut filtriert. Abschließend wird noch einmal 10 min mit 125 g tert.-Butanol gerührt (10.000 U/min). Nach Filtration wird der Katalysator bei 50°C und Normaldruck bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute an getrocknetem, pulverförmigem Katalysator: 3,08 g

Elementaranalyse:

Cobalt = 13,6 Gew.-%, Zink = 27,4 Gew.-%, tert.-Butanol = 14,2 Gew.-%,

### Herstellung von Polyetherpolyolen

5

#### Allgemeine Durchführung

In einem 500 ml Druckreaktor werden 50 g Polypropylenglykol-Starter (Molekulargewicht = 1.000 g/mol) und 3 - 5 mg Katalysator (15 - 25 ppm, bezogen auf die Menge des herzustellenden Polyetherpolyols) unter Schutzgas (Argon) vorgelegt und unter Rühren auf 105°C aufgeheizt. Anschließend wird Propylenoxid (ca. 5 g) auf einmal zudosiert, bis der Gesamtdruck auf 2,5 bar angestiegen ist. Weiteres Propylenoxid wird erst dann wieder zudosiert, wenn ein beschleunigter Druckabfall im Reaktor beobachtet wird. Dieser beschleunigte Druckabfall zeigt an, daß der Katalysator aktiviert ist. Anschließend wird das restliche Propylenoxid (145 g) kontinuierlich bei einem konstanten Gesamtdruck von 2,5 bar zudosiert. Nach vollständiger Propylenoxid-Dosierung und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 105°C werden flüchtige Anteile bei 90°C (1 mbar) abdestilliert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

20 Die erhaltenen Polyetherpolyole wurden durch Ermittlung der OH-Zahlen, der Doppelbindungsgehalte und der Viskositäten charakterisiert.

Der Reaktionsverlauf wurde anhand von Zeit-Umsatz-Kurven (Propylenoxid-Verbrauch [g] vs. Reaktionszeit [min]) verfolgt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente an den steilsten Punkt der Zeit-Umsatz-Kurve mit der verlängerten Basislinie der Kurve wurde die Induktionszeit bestimmt. Die für die Katalysatoraktivität maßgeblichen Propoxylierungszeiten entsprechen dem Zeitraum zwischen Katalysatoraktivierung (Ende der Induktionsperiode) und dem Ende der Propylenoxid-Dosierung. Die Gesamtreaktionszeit ist die Summe aus Induktions- und Propoxylierungszeit.

30



**Beispiel 1** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (25 ppm)

Induktionszeit:	217 min
Propoxylierungszeit:	33 min
5 Gesamtreaktionszeit:	250 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 29,6
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
	Viskosität 25°C (mPas): 855

10 **Beispiel 2** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator A (15 ppm)

Induktionszeit:	387 min
Propoxylierungszeit:	168 min
Gesamtreaktionszeit:	555 min
15 Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 30,1
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
	Viskosität 25°C (mPas): 993

Ohne Entfernung des Katalysators beträgt der Metallgehalt im Polyol: Zn = 4 ppm,  
 20 Co = 2 ppm.

**Beispiel 3** Herstellung von Polyetherpolyol mit Katalysator B (25 ppm)

Induktionszeit:	371 min
25 Propoxylierungszeit:	40 min
Gesamtreaktionszeit:	411 min
Polyetherpolyol:	OH-Zahl (mg KOH/g): 30,2
	Doppelbindungsgehalt (mMol/kg): 6
	Viskosität 25°C (mPas): 902

**Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)**

Katalysator C (15 ppm) zeigt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen auch nach 14 h Induktionszeit noch keine Aktivität.

5

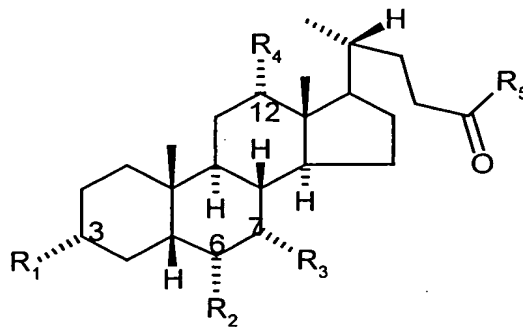
Bei Einsatz von 50 ppm Katalysator C betrug die Induktionszeit ca. 9 h. Die Propoxylierungszeit betrug mehr als 12 Stunden, wobei im Laufe der Reaktion Katalysatordesaktivierung auftrat.

10

Beispiele 1-3 zeigen, daß die neuen, erfindungsgemäßen DMC-Katalysatoren aufgrund ihrer deutlich erhöhten Aktivität bei der Polyetherpolyol-Herstellung in so geringen Konzentrationen eingesetzt werden können, daß auf eine Abtrennung des Katalysators aus dem Polyol verzichtet werden kann.

**Patentansprüche**

1. Doppelmetallcyanid (DMC)-Katalysator enthaltend
  - 5 a) eine oder mehrere Doppelmetallcyanid-Verbindungen,
  - b) eine oder mehrere Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide,  
und
  - 10 c) einen oder mehrere, von b) verschiedene, organische Komplexliganden.
2. DMC-Katalysator nach Anspruch 1, zusätzlich enthaltend d) Wasser und/oder  
e) wasserlösliches Metallsalz.
- 15 3. DMC-Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, worin die Doppelmetallcyanid-Verbindung a) Zinkhexacyanocobaltat(III) ist.
4. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin der organische  
20 Komplexligand c) tert.-Butanol ist.
5. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend 1 bis 80  
Gew.-% einer Gallensäure oder deren Salzes, Esters oder Amids.
- 25 6. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin die Gallensäure  
die allgemeine Formel



besitzt, wobei

$R_1, R_2, R_3, R_4$  unabhängig voneinander H oder OH und

$R_5$  OH,  $\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SO}_3^-$ ,  
 $\text{NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-SO}_3^-$  oder  
 $\text{NH-CH}_2\text{-COOH}$  bedeuten.

10

7. DMC-Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin der Katalysator als Gallensäuresalz die Natrium-, Lithium- oder Kaliumsalze der Cholsäure, Glykocholsäure, Taurocholsäure, Desoxycholsäure, Glykodesoxycholsäure, Taurodesoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure, Glykochenodesoxycholsäure, Taurochenodesoxycholsäure, Lithocholsäure, Hyocholsäure, Hyodesoxycholsäure oder deren Gemische enthält.

15

8. Verfahren zur Herstellung eines DMC-Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend die Schritte:

20

- i) Umsetzung in wässriger Lösung von
  - a) Metallsalzen mit Metallcyanidsalzen
  - β) organischen Komplexligenanden, die von Gallensäuren oder deren Salzen, Estern oder Amiden verschieden sind, und

γ) Gallensäuren oder deren Salzen, Ester oder Amiden,

ii) Isolieren, Waschen und Trocknen des in Schritt i) erhaltenen Katalysators.

5

9. Verfahren zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisenden Starterverbindungen in Gegenwart eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

10

10. Polyetherpolyol, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 9.

15

11. Verwendung eines oder mehrerer DMC-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, zur Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen.

**Doppelmetallcyanid-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft neue Doppelmetallcyanid(DMC)-Katalysatoren für die Herstellung von Polyetherpolyolen durch Polyaddition von Alkylenoxiden an aktive Wasserstoffatome aufweisende Starterverbindungen, wobei der Katalysator a) Doppelmetallcyanid-Verbindungen, b) Gallensäuren oder deren Salze, Ester oder Amide und c) organische Komplexliganden enthält. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeigen bei der Polyetherpolyol-Herstellung stark erhöhte Aktivität.